

# NBR, SBRおよびBRへのテロマーの添加効果\*1

岡本 弘\*2, 稲垣慎二\*2, 尾之内千夫\*2

Compounding Effects of Telomers for NBR, SBR and BR

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI

## 要 旨

スチレンと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応で各種の重合度のテロマー（重合度：3.9～21.1）を合成し、NBR、カルボキシル化NBR、SBR、BRに配合してその効果を検討した。テロマーをこれらのゴムに添加するとムーニー粘度はかなり低下して加工性の向上が認められた。加硫物の特性に関してはSBRは全くテロマーの効果は認められないが、その他のゴムでは大巾に物性が改良された。とくにカルボキシル化NBRの場合にはテロマーの配合によってカーボンブラック配合に匹敵した強度を示した。

## 1. 緒 言

先にスチレンと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応で得られるテロマーを合成天然ゴム（IR）に添加して、加工性および加硫物特性の向上を認めて報告した。これらの効果は一応、テロマーの末端に存在するトリクロルメチル基あるいは塩素原子がゴム分子と反応するためであると考えられた。<sup>1)</sup>

本報ではNBR、カルボキシル化NBR、SBR、BRに対して前報と同じように各種重合度のテロマーを添加し、その効果を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 テロマー

テロマーはスチレンと四塩化炭素から前報と同様に合成した。合成したテロマーの重合度は3.9, 4.7, 9.0, 12.1, 16.8, 21.1である。

### 2.2 供試ゴム

本実験で用いた合成ゴムの略号とメーカーを表1にまとめて示した。

表1 供試ゴム

ゴ ム	商品名, 略号	メーカー
ニトリルブタジエンゴム	NBR-230S	日本合成ゴム
カルボキシル化ニトリルブタジエンゴム	NBR-1072	日本ゼオン
ブタジエンゴム	BR-1220	日本ゼオン
スチレンブタジエンゴム	SBR-1507	日本合成ゴム

### 2.3 ゴムとテロマーの反応

生ゴム30gをロールで素練りした後、テロマー5gを添加し、十分に混合した後、120°Cで2時間加熱した。反応混合物をベンゼンに溶解し、アセトン中に沈殿させた。再沈殿を3回繰り返した後、乾燥し重量増加量からテロマー反応率を求めた。

### 2.4 混合と加硫

本実験はすべて純ゴム配合で実施し、3"テストロールを用いて表2に示した基準配合へテロマーを2～25PHR添加した。テロマーはゴムを素練りした直後に添加し、加硫は表2に示した条件で行った。

表2 配合と加硫条件

	NBR-230S	NBR-1072	BR	SBR
ゴ ム	100	100	100	100
酸化亜鉛3号	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.5
加硫促進剤TT	—	—	2.0	—
〃 TS	0.4	0.4	—	—
〃 DM	—	—	—	3.0
硫 黄	1.5	1.5	2.0	2.0
加硫条件	170°C, 10分	170°C, 10分	150°C, 20分	140°C 20分

### 2.5 測 定

津島製作所製ムーニー式ビスコメーターを使用し、L型ローターを用い、1分間予熱してからローターを回転

\*1. 本報を〔合成ゴムの改質に関する研究(第7報)〕とする。

\*2. 応用化学教室

させ、4分後の読みをムーニー粘度とした。測定温度は100±1℃とした。引張り試験は前報と同様に実施した。

3. 結果

3.1 ゴムとテロマーの反応

ロール上でゴムとテロマーを混合し、その後120℃で2時間加熱してテロマー反応率を求めた結果を表3にまとめて示す。

表3 ゴムとテロマーの反応

ゴ ム	ゴムテロマー反応率 (%)
NBR-230S	26
BR	19
SBR	8

前報のIRでは非常に反応率が高く、79%であったのに比べて全体に低く、とくにSBRではほとんど反応が進行しない。これはSBRが分子中にテロマーと同じかさ高いフェニル基を有しているので立体障害によって反応が阻害されるためと思われる。カルボキシル基を有するNBR-1072は加熱するだけで架橋反応を起すので、上記ゴムのように反応率を求めることが困難であるためゲル量を求めて表4に示した。

表4 NBR-1072とテロマーの反応

試 料	ゲル量 (%)
テロマー添加	83.1
テロマー無添加	70.6

明らかにテロマーを添加した場合のほうが架橋反応が進行しやすいと考えられる。

3.2 加工性

ゴムの加工性はロール操作と配合ゴムのムーニー値から判定した。NBR-230SやNBR-1072は腰が強く、かなり素練りしても硬くて一般にロール操作が困難であるが、テロマーの添加によって軟化して操作が容易となる。BRはロールへのまきつきが不良であるが、テロマーの添加で良好となり、SBRでは接着性に富むようになった。

図1にテロマーの重合度と配合ゴムのムーニー粘度の関係を示した。

いずれもテロマー添加量は5PHRであるがかなりの粘度低下が認められる。重合度は10以下が最も良好で低いほど粘度低下が著しく現われ、重合度が高くなると無添加のものと大差なくなる。このように適当な重合度のものを選べばテロマーはタツキファイヤーとしての使用が可能である。

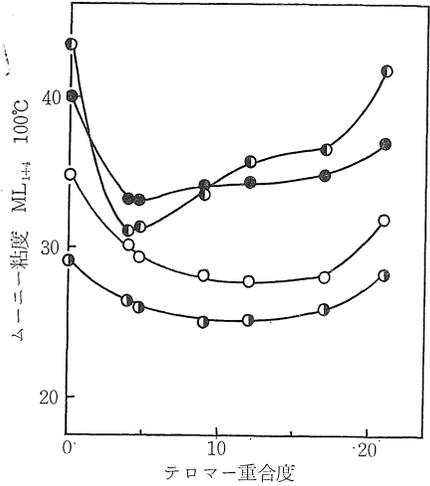


図1 テロマー重合度とムーニー粘度の関係  
テロマー添加量 10PHR  
●: NBR-1072 ●: NBR-230S  
○: SBR ○: BR

テロマーの添加量は20PHRまで検討したが、ムーニー粘度は添加量とともに減少した。しかし、20PHRではあまりにも軟化しすぎ、かえって加工性に劣るとともに遊離する酸の影響で加硫遅れが著しく認められた。

3.3 加硫ゴムの物性

表2に示した加硫条件で加硫し、引張り試験を行った。

図2にNBR-230Sに対して重合度16.8のテロマーを添加した場合の引張り特性を示した。また、図3にはNBR-1072に重合度3.9のテロマーを添加した場合、図4にはBRへ重合度12.1のテロマーを添加した場合の引張り特性を示した。

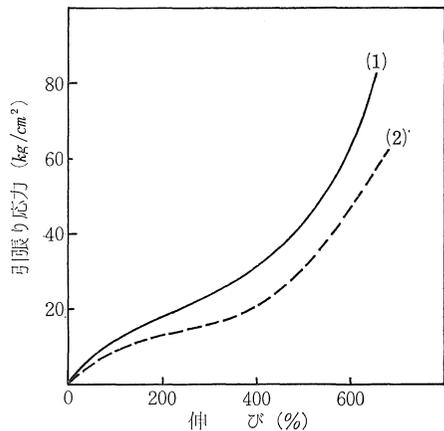


図2 NBR-230Sに対するステレンテロマーの添加効果 テロマー重合度 16.8  
(1): テロマー添加 (2): テロマー無添加

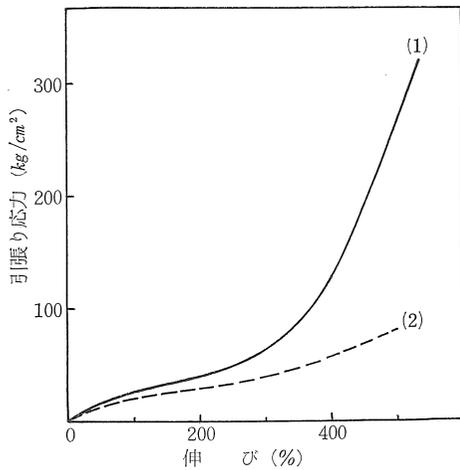


図3 NBR-1072に対するスチレンテロマーの添加効果 テロマー重合度 3.9  
(1):テロマー添加 (2):テロマー無添加

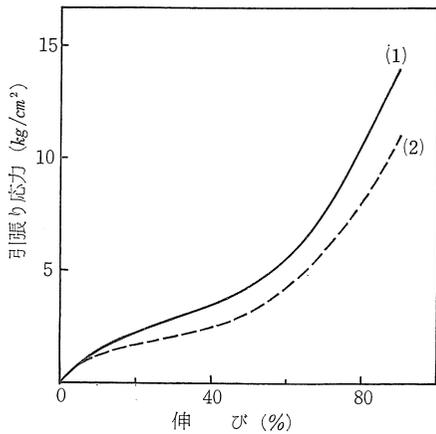


図4 BRに対するスチレンテロマーの添加効果  
テロマー重合度 12.1  
(1):テロマー添加 (2):テロマー無添加

これから、テロマー添加によっていずれもゴム弾性体としてのS-S曲線を描くとともにその効果が大きいことがわかる。とくにカルボキシル基を有するNBR-1072ではテロマーの効果非常大で引張り強さはカーボンブラック配合程度の値を示している。なお、SBRでは全くテロマー添加の効果は期待されず、無添加のものと大差が認められない。

図5～図8には各種合成ゴムについてテロマー重合度と物性の関係を示した。

SBRをのぞいていずれの重合度のテロマーでも加硫物の特性の向上は認められるが、IRの場合に見られたように曲線にピークが存在し、各々について最適の重合度が存在する。このピークを生じる重合度は図1に示したムーニー値の最低値を示す重合度とほぼ一致している

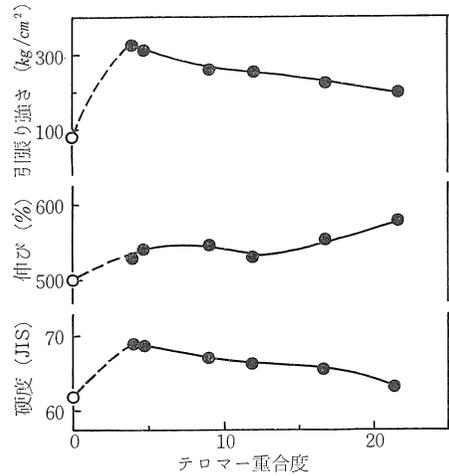


図5 NBR-1072に対するスチレンテロマーの添加効果 ○:無添加

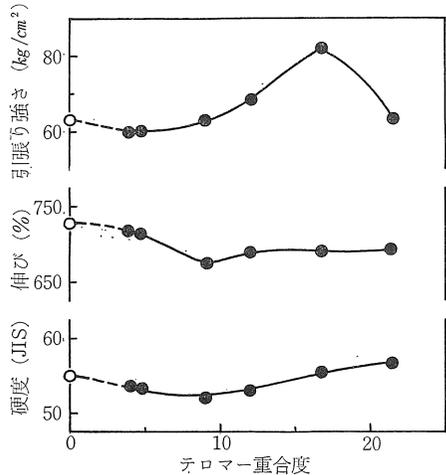


図6 NBR-230Sに対するスチレンテロマーの添加効果 ○:無添加

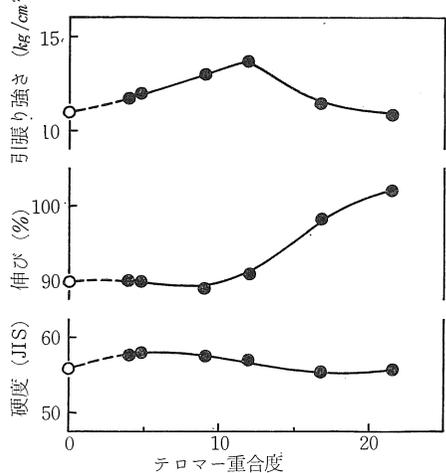


図7 BRに対するスチレンテロマーの添加効果 ○:無添加

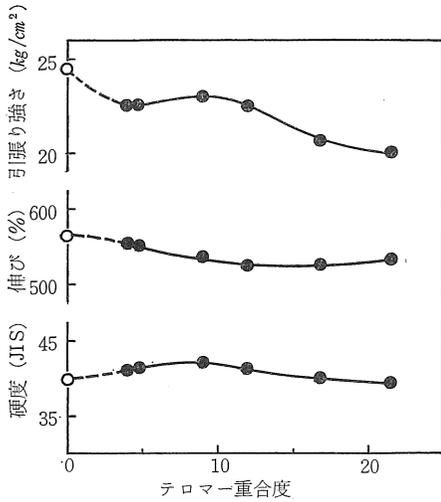
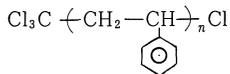


図8 SBRに対するスチレンテロマーの添加効果  
○：無添加

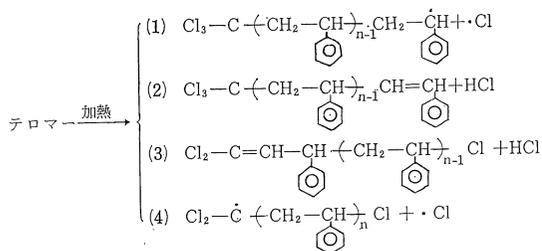
#### 4. 考察

以上のように各種ゴムにテロマーを添加した結果、加工性が向上するとともに、加硫ゴムの物性もかなり向上することを認めた。これらの効果を生じる要因は現段階では詳かではないが一応つぎのように推察した。

本実験で使用したテロマーは分子の両末端が  $-\text{CCl}_3$ ,  $\text{Cl}$  であるつぎのような構造で示される。



このテロマーは多くの反応剤といろいろな反応を行うことが知られており、加熱によっては脱塩化水素反応や脱塩素反応を行う。ロール上で生ゴムにテロマーを添加して混練りする際、塩化水素や塩素の発生が実際に認められる。脱塩化水素反応、脱塩素反応によってつぎに示すような末端に二重結合を有するテロマーや、テロマーラジカルが生成すると考えられる。



また、これらの反応が各種組合わされたもの、例えば、反応(1)と反応(3)、反応(2)と反応(4)が同時に起る可能性もある。

さて、テロマーの添加によってゴムのムーニー粘度は著しく低下することを認めたが、これは単なる希釈効果とは考えられなく、おそらく上式のようなテロマーラジカルがゴム分子と反応してアダクト生成物が生じ、この点で分子切断が起っている可能性が強い。もちろん、その他塩素化や塩化水素の付加反応も含まれ、同様の作用を有するだろう。テロマーの重合度とともにムーニー粘度は高くなるが、これは生成したテロマーラジカルの反応性が低下するためと考えられる。

物性面の向上はゴム分子とテロマーが反応して網目の形成に寄与していると考えられる。とくに NBR-1072 に見られる効果は金属塩化物物などの効果と類似していて、カルボキシル基とテロマーの反応による効果がうかがわれる。

(昭和47年4月3日、日本化学会第26春季年会発表)

#### 文 献

- 1) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,  
日ゴム協誌投稿中